

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3135238号

(P 3 1 3 5 2 3 8)

(45) 発行日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(24) 登録日 平成12年12月1日(2000.12.1)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

C08J 9/16

CES

C08J 9/16

CES

B29B 9/16

B29B 9/16

C08J 3/20

CES

C08J 3/20

CES

Z

9/22

CES

9/22

CES

請求項の数1 (全7頁)

(21) 出願番号 特願平1-163347

(22) 出願日 平成1年6月26日(1989.6.26)

(65) 公開番号 特開平3-28239

(43) 公開日 平成3年2月6日(1991.2.6)

審査請求日 平成8年4月24日(1996.4.24)

審判番号 平11-815

審判請求日 平成11年1月14日(1999.1.14)

(73) 特許権者 999999999

株式会社ジェイ エス ビー

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(72) 発明者 桑原 英樹

神奈川県秦野市南矢名2044 秦野マンシ

ヨンB609

(72) 発明者 内藤 真人

神奈川県平塚市真土170-1

(72) 発明者 鶴飼 和男

神奈川県平塚市田村5964-2

(74) 代理人 999999999

弁理士 細井 勇

合議体

審判長 柿崎 良男

審判官 小島 隆

審判官 關 政立

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系樹脂予備発泡粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均分子量が250~1000で、HLBが4~8の帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤が0.1~5重量%練り込まれた無架橋オレフィン系樹脂を基材樹脂とし、該基材樹脂からなる樹脂粒子に発泡剤を含有させ発泡せしめてなるオレフィン系樹脂予備発泡粒子。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はオレフィン系樹脂予備発泡粒子に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、緩衝材、包装材等としてオレフィン系樹脂予備発泡粒子よりなる成型体が広く利用されているが、この種の成型体は帯電し易い欠点があり、塵や静電気を嫌う電子部品等を包装する目的で用いるものでは帯電防止性を付与して表面固有抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 以下とした

成型体が求められている。

この種の成型体に帯電防止能を付与するには、成型体製造に用いる予備発泡粒子として帯電防止剤を含浸させたものを用いたり、予備発泡粒子に帯電防止剤をスプレーして用いる等の方法も知られているが、帯電防止剤を含浸させたり、スプレーして塗布した予備発泡粒子を用いて成型して得た成型体は帯電防止能の持続性に乏しいとともに、予備発泡粒子に帯電防止剤を含浸させたり、スプレーして塗布するための煩雑な作業が必要となるという欠点があった。一方、予備発泡粒子の製造に用いる樹脂粒子中に帯電防止剤を練り込んで含有させておく方法も知られている。この方法では帯電防止剤の樹脂への添加を、樹脂粒子の製造工程中で同時に行うことができるため、作業工程が煩雑となる虞れがなく、しかも帯電防止性能の持続性にも優れる利点がある反面、①表面固

BEST AVAILABLE COPY

有抵抗値が $1 \times 10^{11} \Omega$ 以下という優れた帯電防止性を有する予備発泡粒子が得られ難い、②特に無架橋のオレフィン系樹脂の場合、融着性に優れた予備発泡粒子が得られ難く、成型体における融着不良を生じ易い、③成型体の表皮面における表面固有抵抗値は優れていても、カット面においては十分な表面固有抵抗値が得られなかったり、得られるまでに極めて長時間を要する（成型体をカットして形成した凹部に製品を収納することが多い）、等の問題があった。

〔課題を解決するための手段〕

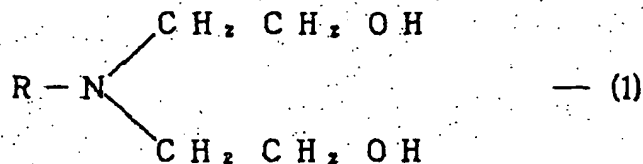
本発明者は上記の点に鑑み鋭意研究した結果、特定の界面活性剤を発泡用オレフィン系樹脂粒子中に含有せしめておくことにより、二次発泡性、融着性に優れた予備発泡粒子が得られ、またこの予備発泡粒子から得られる成型体はスキン層はもとよりカット面においても1~2週間であらゆる優れた帯電防止性が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、平均分子量が250~1000で、HLBが4~8の帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤が0.1~5重量%練り込まれた無架橋オレフィン系樹脂を基材樹脂とし、該基材樹脂からなる樹脂粒子に発泡剤を含有させ発泡せしめてなるオレフィン系樹脂予備発泡粒子、を要旨とするものである。

本発明のオレフィン系樹脂予備発泡粒子を構成するオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重

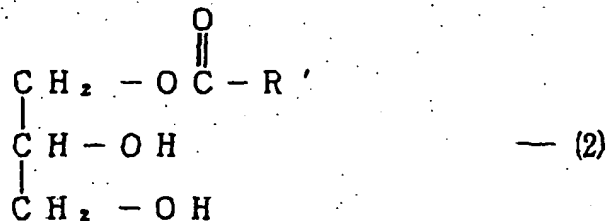
合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して用いることができる。これらの樹脂のうちでもLLDPEが好ましく、特に密度が0.915~0.935g/cm³、メルトインデックス（MI）が0.1~5.0g/10分のLLDPEが好ましい。

本発明のオレフィン系樹脂予備発泡粒子中には、平均分子量が250~1000、HLBが4~8の帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤が0.1~5重量%、好ましくは0.3~3.0重量%含有されている。帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤はカチオン系のもの、両性のものに比べて熱安定性に優れるため、150~200℃の高温で樹脂を溶融して練り込んだり、予備発泡粒子を成型型内で加熱成型する際の熱によって帯電防止能が劣化したり、樹脂に着色を生じることがなく、またアニオン系界面活性剤に比べて帯電防止能に優れており、しかもアニオン系、カチオン系、両性界面活性剤に比べて水中への溶出が低い、ため、粒状化する際、活性剤を練り込んだ樹脂をストランド状に押出して水中で冷却する工程においても樹脂中の活性剤が溶出して帯電防止能が低下する虞れが少ない。平均分子量が250~1000で、HLBが4~8の帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤としては、次に示す組成物等が挙げられ、これらの組成物等の中から、平均分子量が250~1000で、HLBが4~8の帯電防止能を有するか否かを基準に、適宜選択される。



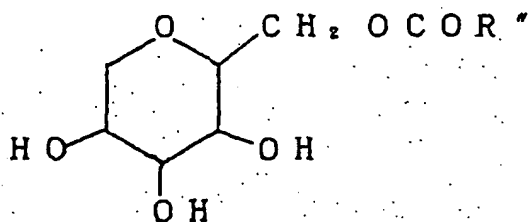
（Rは、少なくとも1つのメチル基と12~67個のメチ

ン基及び／又はメチン基からなるアルキル基である。）

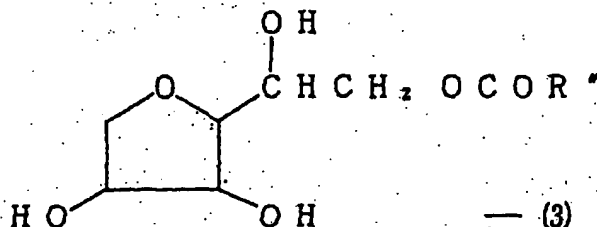


（R'は、少なくとも1つのメチル基と6~52個のメチレン基及び／又はメチン基からなるアルキル基であ

る。）

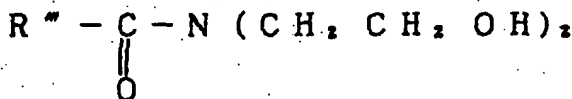


又は



— (3)

(R'' は、少なくとも1つのメチル基と6~60個のメチレン基及び／又はメチン基からなるアルキル基である。)



— (4)

(R'' は、少なくとも1つのメチル基と8~62個のメチレン基及び／又はメチン基からなるアルキル基である。)

平均分子量が250~1000で、HLBが4~8の帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤の内、HLBが5~7のものが好ましく、特に、アルキル基の炭素数13~29のN,N-(2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキル基の炭素数6~20のジグリセリン脂肪酸エステル、アルキル基の炭素数12~28のソルビタン脂肪酸エステル、アルキル基の炭素数10~26のアルキルジエタノールアミド

が好ましい。又これらの界面活性剤を組み合わせ使用することもできる。樹脂粒子中に含有されるノニオン系界面活性剤のHLBが4未満であると、1~2週間で $1 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 未満の表面固有抵抗値を得ることは困難となり、帯電防止性の発現性に劣ったものとなる。またHLBが8を超える場合、発泡粒子の融着性の良好な成型体が得られ難く、たとえ得られたとしても成型体が着色したり、電子部品のピン等の如く成型体と接触している金属を腐食させ易いという問題を生じる。またノニオン系界面活性剤の平均分子量が250未満であると、帯電防止能の持続性に乏しくなり、平均分子量が1000を超えると帯電防止能を発現するための必要時間が二週間以上と長くなり好ましくない。更に界面活性剤の添加量が0.1重量%未満であると充分な帯電防止能が付与されず、5重量%を超えると発泡粒子間の融着が不充分となり、良好な成型体が得られなくなる場合が多い。

本発明の予備発泡粒子を製造するための樹脂粒子は直径(D) 0.5~3mm、長さ(L) 0.5~3mm、且つL/D=1

~2程度のものが好ましい。

本発明の予備発泡粒子を製造するための樹脂粒子は、樹脂と界面活性とを押出機内で熔融混練した後、押出機よりストランド状に押出し、冷却後このストランドをカットして粒状とする方法により得られる。好ましい方法としては、まず樹脂に対して帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤を2~20重量%混合し、三本ロール、ニーダー、押出機等によって100~250℃で熔融混練してマスターバッチを作成し、次いで界面活性剤の最終的な含有量が0.1~5重量%となるように、上記マスターバッチと界面活性剤を含有しない樹脂とを混合して前記の如く造粒する方法であり、このような方法によれば、界面活性剤を均一に樹脂粒子中に分散させることができる。尚、必要により上記造粒工程において、顔料等の着色剤を界面活性剤とともに添加することもできる。

本発明の予備発泡粒子は上記樹脂粒子に発泡剤を含浸させ、高温、高圧下で保持した後、低圧下に放出せしめて発泡させることにより得られる。発泡に用いる発泡剤としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン等で例示される脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン等で例示される環式脂肪族炭化水素、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロテトラフルオロエタン、メチルクロライド、エチルクロライド等で例示されるハロゲン化炭化水素等の揮発性発泡剤及び／又はCO₂、N₂、空気等の無機ガスを用いることができる。発泡剤の添加量は発泡粒子の発泡倍率等によって異なるが、一般に樹脂粒子100重量部当たり、3~40重量部である。本発明予備発泡粒子を製造する好ましい方法としては、

上記樹脂粒子と発泡剤とを密閉容器内で水等の分散媒に分散させ、攪拌下に加熱して樹脂粒子に発泡剤を含浸せしめ、高温高压下で保持した後、樹脂粒子と分散媒とを大気圧下に同時に放出して樹脂粒子を発泡せしめる方法が挙げられる。尚、発泡用樹脂粒子への発泡剤の含浸は、上記したように密閉容器内で樹脂粒子を分散媒に分散させて発泡温度まで加熱する工程で行っても、別工程で行っても良い。

〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1～3、比較例1～5

MIが1.0g/10分、密度が0.925g/cm³のLLDPEに、第1表に示す帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤を添加し、155～165℃に加熱した三本ロール上で充分混練した後、180～200℃の押出機よりストランド状に押出し、次いでベレタイザーで造粒して粒状のマスターバッチを作成した。次にこのマスターバッチと界面活性剤を含有し

ないLLDPE (MI及び密度は上記LLDPEと同様) とをマスターバッチの添加量が第1表の値となるように混合し、押出機内で250℃にて熔融混練した後、ストランド状に押出し、次いでベレタイザーで造粒し、直径(D)2mm、長さ(L)2mmの発泡用LLDPE粒子を得た。次いでこの樹脂粒子100重量部当たり、発泡剤(トリクロロフルオロメタンとジクロロジフルオロメタンとを重量比で7:3に混合した発泡剤)30重量部、塩基性炭酸マグネシウム(分散剤)1.0重量部及び水300重量部をオートクレーブ内に入れ、攪拌しながら発泡用LLDPE粒子の融点-10℃の温度まで昇温し、オートクレーブ内の圧力を15～50kg/cm²に保持しながら容器の一端を開放し、樹脂粒子と水とを大気圧下に放出して樹脂粒子を発泡せしめた。得られた予備発泡粒子の性状を第2表に示す。

得られた予備発泡粒子を常温、常圧下で48時間放置して熟成した後、金型に充填して水蒸気で加熱して成型した。得られた成型体の性状を第2表にあわせて示す。

第1表

		界 面 活 性 剤				マスターバ ッチ添加量 (重量%)
		種 類	MW	HLB	量 (重量%)	
実 施 例	1	N, N-ビス (2-ヒドロキシ エチル) アルキルアミン C: 18~19	340	5.1	0.5	5
	2	ジグリセリン脂肪酸エステル C: 6~7	358	7.5	1.0	10
	3	N, N-ビス (2-ヒドロキシ エチル) アルキルアミン C: 18~19	340	5.1	2.0	20
比 較 例	1	N, N-ビス (2-ヒドロキシ エチル) アルキルアミン C: 18~19	340	5.1	0.05	0.5
	2	N, N-ビス (2-ヒドロキシ エチル) アルキルアミン C: 18~19	340	5.1	6.0	60
	3	ポリオキシエチレンオクチルフ ェニルエーテル n: 8~10	589	13.6	0.5	5
	4	ソルビタン脂肪酸エステル C: 15~16	383	2.5	0.5	5
	5	ポリオキシエチレンモノオレエ ート n: 19~21	1100	7.9	0.5	5

C: アルキル基の炭素数
n: オキシエチレン基の数

第2表

		予備発泡粒子の性状		成型体の性状		成型体の表面固有抵抗値 (Ω/cm^2)	
		発泡倍率 (倍)	※1 粒子状態	表面※2 平滑性	※3 融着性	スキン層※4	カット面※5
実 施 例	1	30	○	○	○	1×10^{11}	5×10^{11}
	2	30	○	○	○	5×10^{10}	5×10^{11}
	3	30	○	○	○	1×10^{11}	1×10^{11}
比 較 例	1	30	○	○	○	$>1 \times 10^{15}$	$>1 \times 10^{15}$
	2	30	○	○	×	5×10^{10}	5×10^{11}
	3	30	○	○	×	1×10^{11}	1×10^{11}
	4	30	○	○	○	$>1 \times 10^{15}$	$>1 \times 10^{15}$
	5	30	○	○	○	$>1 \times 10^{15}$	$>1 \times 10^{15}$

※1 粒子状態は、予備発泡粒子の球形状の良否、収縮の有無、粒子の気泡の大きさ等を観察し、次のように判定した。

○…球形状の変形、収縮、粒子の気泡の微細化がみられないもの。

△…変形、収縮、粒子の気泡の微細化の生じた粒子が多少存在するもの。

×…変形、収縮、粒子の気泡の微細化の生じた粒子がきわめて多く存在するもの。

※2 成型体表面（表皮面）を観察し、

○…表面平滑で凹凸、皺が小さい。

×…表面平滑性に劣り、凹凸、皺が大きい。として評価した。

※3 融着性は、成型体を長さ150mm、幅50mm、厚さ10mmに切り取った試験片を引張試験機にて500mm/min.速度で引っ張って破断させ、その断面の状態を観察し、

○…材質間の破壊が生じ、粒子間の切断がない。

×…粒子間で切断されている。

として評価した。

※4 成型体のスキン層の表面固有抵抗値は成型後20

℃、相対湿度65%の状態にて1日養生後に測定した。

※5 成型体のカット面の表面固有抵抗値は、カット後20℃、相対湿度65%の状態にて10日間養生後に測定した。

〔発明の効果〕

本発明の予備発泡粒子は、平均分子量が250~1000で、HLBが4~8の帯電防止能を有するノニオン系界面活性剤が0.1~5重量%練り込まれた無架橋オレフィン系樹脂を基材樹脂とすることにより、二次発泡性、融着性に優れ、予備発泡粒子を加圧処理して発泡能を付与し

なくとも成型が可能であり、粒子の融着性に優れた成型体を得ることができる。しかも得られた成型体は $1 \times 10^{11} \Omega/\text{cm}^2$ 以下の優れた帯電防止性を有する。更に成型体は表皮面における帯電防止性が優れるのみならず、カット面においても優れた帯電防止性を有し、しかもカット等の加工を施した後、1~2週間で優れた帯電防止性を発揮するため、成型体に抜き加工、切削加工等のカットを施し、この加工部分に電子部品を収納した場合にも、電子部品を塵や静電気から保護することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 秀浩

神奈川県平塚市田村5964-2

(56)参考文献 特開 昭54-105166 (J P, A)

特開 昭62-153326 (J P, A)

特開 昭63-275648 (J P, A)

特開 昭54-81370 (J P, A)